



Practitioner's Docket No.: 791\_236

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re the application of: Nobuhiko MORI, Toshihiro TOMITA and Hitoshi SAKAI

Ser. No.: 10/797,833

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: March 10, 2004

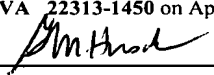
Examiner: Not Assigned

Conf. No.: Not Assigned

For: LAMINATED ZEOLITE COMPOSITE AND METHOD FOR  
PREPARATION THEREOF

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

I hereby certify that this correspondence is being deposited  
with the United States Postal Service as first class mail  
addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450,  
Alexandria, VA 22313-1450 on April 9, 2004.

  
Gina M. Husak

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

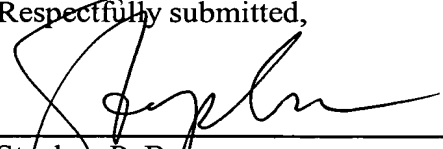
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the  
following foreign country was requested by applicants on March 10, 2004 for the  
above-identified application:

<u>Country</u>	<u>Application Number</u>	<u>Filing Date</u>
Japan	2001-281675	September 17, 2001

In support of this claim, a certified copy of the Japanese Application is enclosed  
herewith.

April 9, 2004  
Date

Respectfully submitted,

  
Stephen P. Burr  
Reg. No. 32,970

SPB/gmh

BURR & BROWN  
P.O. Box 7068  
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 25191  
Telephone: (315) 233-8300  
Facsimile: (315) 233-8320

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 1 年    9 月 1 7 日  
Date of Application:

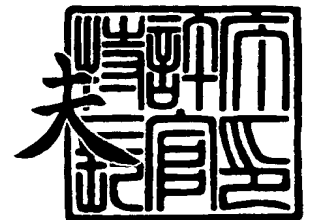
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 1 - 2 8 1 6 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 1 - 2 8 1 6 7 5 ]

出      願      人                    日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03820

【提出日】 平成13年 9月17日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 33/46  
B01J 20/18

【発明の名称】 ゼオライト積層複合体及びその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 森 伸彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 富田 俊弘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 酒井 均

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゼオライト積層複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 MFI 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 40～100 である MFI 膜と、

MFI 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 20～400 である多孔質基体とからなり、

該多孔質基体上に該 MFI 膜が成膜されていることを特徴とするゼオライト積層複合体。

【請求項 2】 MFI 膜の膜厚が  $25\ \mu\text{m}$  以下である請求項 1 に記載のゼオライト積層複合体。

【請求項 3】 MFI 膜の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が、  
該 MFI 膜が多孔質基体に接する一方の面から他方の面へと徐々に減少している請求項 1 又は 2 に記載のゼオライト積層複合体。

【請求項 4】 ブタン異性体の分離に用いられる請求項 1～3 のいずれか一項に記載のゼオライト積層複合体。

【請求項 5】 プロパンとプロピレンの分離に用いられる請求項 1～3 のいずれか一項に記載のゼオライト積層複合体。

【請求項 6】 シリカゾルを含む成膜用ゾルに多孔質基体を浸漬し、加熱条件下、該多孔質基体上に MFI 膜を成膜するゼオライト積層複合体の製造方法であって、

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 40～150、かつ、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 15 以下である該成膜用ゾルに、

MFI 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 20～400 である該多孔質基体を浸漬することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

【請求項 7】 MFI 型のゼオライトにより構成され、その  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 40～100 である MFI 膜を成膜する請求項 6 に記載のゼオライト積層複合体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、ゼオライト積層複合体、及び当該ゼオライト積層複合体の製造方法に関する。

**【0 0 0 2】**

**【従来の技術】** 従来から、基体表面にゼオライト膜を成膜してなるゼオライト複合膜が知られており、ガス分離膜や液体分離膜として用いられるようになっていいる。このようなゼオライト複合膜は、それを構成する  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）（以下、単に「 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 」というときは、モル比を意味する。）が異なると、ゼオライトの細孔表面と、これを透過する分子とのインターアクションが変化するために、その分離膜としての特性も変化することが知られている。

**【0 0 0 3】** 例えば、佐野庸治、川上雄資、化学工業、2月号（1995）p 25、においては、パーベーパーレーション法を用いたMF I型のゼオライト膜（以下、「MF I膜」とも記す。）による水とアルコールの分離に際して、透過分離特性に及ぼす  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響についての知見が開示されており、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の増加により顕著なアルコール選択性を示すことが知られている。

**【0 0 0 4】** ここで、一般的に用いられるMF I膜の具体例として、アルミナを基体とし、この表面上にMF I膜を成膜してなるゼオライト複合膜を挙げることができる。このようなゼオライト複合膜は、アルミナ製の基体から溶出したアルミニウムが成膜時にMF I膜の骨格内に取り込まれ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が減少したMF I膜（以下、「ローシリカMF I膜」とも記す。）となることが知られている。

**【0 0 0 5】** また、特開平6-127937号公報においては、基体の表面上に成膜されていない自立型のMF I膜（以下、「MF I自立膜」とも記す。）であって、アルミニウムが取り込まれ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が減少したMF I自立膜、及びその製造方法が開示されている。

**【0 0 0 6】**

【発明が解決しようとする課題】 しかし、アルミナを基体とし、この表面上に MF I 膜を成膜してなるゼオライト複合膜では、MF I 膜の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を厳密に制御することができず、従って、均一な分離特性を示すローシリカ MF I 膜を定常的に合成することは困難である。また、MF I 膜の合成時には、通常、鑄型剤を添加し、高温で仮焼することによりこれを除去する必要性がある。しかし、基体であるアルミナと、MF I 膜、即ちゼオライトの熱膨張係数が異なるため、仮焼の際に MF I 膜にクラックが生ずる場合もある。

【0 0 0 7】 ここで、特開平 6 - 1 2 7 9 3 7 号公報に記載されているゼオライト膜は MF I 自立膜であるために、基体とゼオライトとの熱膨張係数の違いに起因する MF I 膜のクラック発生等の問題を回避することができる。しかし、当該公報に記載の MF I 膜の製造方法においても、合成当初に析出する MF I 膜は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が大きく、膜の成長とともに  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が小さくなる傾向にあることが記載されており、膜厚を厚くしなければ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  の小さなローシリカ MF I 膜を得ることができない。このため、ローシリカ MF I 膜としての透過分離特性を発揮するものの、膜厚が厚いために透過係数が小さく、膜の透過性能が低いという問題がある。

【0 0 0 8】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高い分離特性と透過性能を有するゼオライト積層複合体、及び当該ゼオライト積層複合体の製造方法を提供することにある。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、MF I 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 4 0 ～ 1 0 0 である MF I 膜と、MF I 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 2 0 ～ 4 0 0 である多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に該 MF I 膜が成膜されていることを特徴とするゼオライト積層複合体が提供される。

【0 0 1 0】 本発明においては、MF I 膜の膜厚が  $25\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。なお、MF I 膜の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）は、MF I 膜が多孔質基体に接する一方の面から他方の面へと徐々に減少していてもよい。

【0 0 1 1】 本発明のゼオライト積層複合体は、ブタン異性体の分離や、プロパンとプロピレンの分離に好適に採用される。

【0 0 1 2】 また、本発明によれば、シリカゾルを含む成膜用ゾルに多孔質基体を浸漬し、加熱条件下、該多孔質基体上にMF I 膜を成膜するゼオライト積層複合体の製造方法であって、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が4 0 ~ 1 5 0、かつ、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が1 5 以下である該成膜用ゾルに、MF I 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が2 0 ~ 4 0 0 である該多孔質基体を浸漬することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法が提供される。

【0 0 1 3】 本発明においては、MF I 型のゼオライトにより構成され、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が4 0 ~ 1 0 0 であるMF I 膜を成膜することが好ましい。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0 0 1 5】 本発明の第一の側面はゼオライト積層複合体であり、MF I 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が4 0 ~ 1 0 0 であるMF I 膜と、MF I 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が2 0 ~ 4 0 0 である多孔質基体とからなり、その多孔質基体上に前述のMF I 膜が成膜されていることを特徴とする。

【0 0 1 6】 また、本発明のゼオライト積層複合体は、MF I 膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が、MF I 膜が多孔質基体に接する一方の面から他方の面へと徐々に減少していてもよい。なお、「徐々に減少して」とは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が4 0 ~ 1 0 0 の範囲で減少していることをいう。以下、その詳細について説明する。

【0 0 1 7】 本発明は、MF I 膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  と、これを用いたブタン異性体の分離係数との間に相関関係があることを見出したことを基礎として完成したものである。即ち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が4 0 ~ 1 0 0 であるMF I 膜を



、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が20～400であるMF I型のゼオライトからなる多孔質基体の表面上に成膜して得られる本発明のゼオライト積層複合体は、例えばブタン異性体の分離を始めとするガス分離特性を有する。

【0018】 なお前述の、佐野庸治、川上雄資、化学工業、2月号（1995）p25、においては、水とアルコールの分離、即ち、被処理体が液体である場合におけるMF I膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が、当該MF I膜の透過分離特性に及ぼす影響について開示されているが、被処理体がガスである場合のガス分離特性に及ぼす影響については触れられておらず、ブタン異性体の分離を始めとするガス分離特性と、MF I膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ との相関関係は本発明において見出されたものである。

【0019】 更に、本発明のゼオライト積層複合体は、ゼオライトからなる多孔質基体上に、多孔質基体と同じゼオライトからなる膜（MF I膜）が成膜されているために、その製造時、或いは使用時において、多孔質基体とMF I膜との熱膨張係数の違いに起因するMF I膜へのクラック発生等の不具合が回避され、MF I膜の機能が良好な状態で保持されている。

【0020】 なお、本発明にいう「 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}$ （モル比）」は、X線エネルギー分析装置（Energy dispersive spectroscopy：EDS）により測定して得られた数値である。

【0021】 MF I膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が40未満である場合には、成膜されたMF I膜の表面にクラックが発生し易くなるために好ましくなく、一方、100超である場合には、MF I膜を分離膜として用いることを想定する場合、特異なガス分離特性を発揮し難くなるために好ましくない。なお、分離膜としてのより優れた機能を発揮するという観点からは、MF I膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は45～90であることが好ましく、50～80であることが更に好ましい。また、MF I膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を40～100とするためには、多孔質基体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が20～400であることが好ましい。多孔質基体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、MF I膜と同じ範囲の40～100であることが更に好ましい。

【0022】 また、本発明のゼオライト積層複合体はMF I膜の膜厚が $25\mu$

m以下の薄膜であることが好ましく、このことにより高い分離特性を示すとともに優れた透過性能をも有する。ここで、より優れた透過性能を発揮するという観点からは、MF I 膜の膜厚は  $17\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $13\ \mu\text{m}$  以下であることが更に好ましい。なお、本発明においてはMF I 膜の膜厚の下限値について限定されることはないが、分離膜としての機能発揮、及び実質的な製造可能性等の観点からは  $0.1\ \mu\text{m}$  以上であればよい。

【0023】 本発明のゼオライト積層複合体の形状としては、例えば、棒形状、ペレット形状、平板形状、チューブ形状、モノリス形状及びハニカム形状等を挙げることができる。

【0024】 本発明のゼオライト積層複合体は、その優れた分離特性と透過性能、及び、クラック等の発生が起り難いという特徴を生かし、ブタン異性体の分離、或いは、プロパンとプロピレンの分離を実施するための分離膜として好適に用いることができる。

【0025】 次に、本発明の第二の側面について説明する。本発明の第二の側面は、シリカゾルを含む成膜用ゾルに多孔質基体を浸漬し、加熱条件下、多孔質基体上にMF I 膜を成膜するゼオライト積層複合体の製造方法であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $40\sim150$ 、かつ、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (モル比) が  $15$  以下である成膜用ゾルに、MF I 型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $20\sim400$  である多孔質基体を浸漬することを特徴とする。更に、本発明においては、MF I 型のゼオライトにより構成され、その  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $40\sim100$  であるMF I 膜を成膜することが好ましい。以下、その詳細について説明する。なお、これ以降、単に「 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 」というときは、モル比を意味する。

【0026】  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $40$  未満又は  $150$  超の成膜用ゾルを用いた場合には、成膜されるMF I 膜の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $40\sim100$  の範囲内とすることができず、また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $40\sim150$  であっても、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $15$  超である成膜用ゾルを用いた場合には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $40$  未満のMF I 膜が成膜されてしまうために好ましくない。

【0027】 なお、成膜されるMF I 膜の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を、より正確に

40～100の範囲内とするためには、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が50～130である成膜用ゾルを用いることが好ましく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が55～120である成膜用ゾルを用いることが更に好ましい。また、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が13以下である成膜用ゾルを用いることが好ましく、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が10以下である成膜用ゾルを用いることが更に好ましい。なお、本発明において用いる成膜用ゾルの $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の下限値について特に限定されるものではないが、実質上の製造条件等を考慮すれば1以上であればよい。

【0028】 また、本発明では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が20～400である多孔質基体を成膜用ゾルに浸漬する。このような多孔質基体の製造方法としては、従来公知の方法を用いればよい。一例を挙げると、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH)、シリカゾル、及び、 $\text{NaAlO}_2$ 等を所望の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TPAOH/ $\text{SiO}_2$  (モル比) にて混合し、得られた調製液を加熱条件下、攪拌混練しながら水分を蒸発させることにより、乾燥ゲルを得る。この乾燥ゲルを粉碎して粉末状とした後、適当な成形方法により成形を行って成形体を得る。次いで、この成形体を水蒸気圧下で反応等させることにより、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が所望の数値範囲内である多孔質基体を製造することができる。なお、前述の適当な成形方法としては、押出し成形、CIP成形、鋳込み成形等、通常のセラミック成形方法を用いることができる。

【0029】 上記多孔質基体の製造方法の一例においては、ナトリウム (Na) 及びアルミニウム (Al) 源として $\text{NaAlO}_2$ を用いることが好ましい。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1より大きくなると、得られる多孔質基体の表面にNa結晶が析出してしまい、また、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1より小さくなると、得られる多孔質基体の強度が小さくなる。 $\text{NaAlO}_2$ はNaとAlを1:1 (モル比) で含むため、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を厳密に1とすることができるために好ましい。

【0030】 上記の方法等により作製した多孔質基体を、前述の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が40～150、かつ、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が15以下である成膜用ゾルに浸漬し、加熱条件下で反応させることにより、多孔質基体上にMFI膜を成膜する。ここで、「加熱条件下」とは、100～200℃の温度範囲において、圧

力容器内で反応することをいう。

【0031】 得られた成膜体を、適当な加熱条件、例えば電気炉中で500～600℃程度まで昇温し、4～10時間程度保持して、鋳型剤（TPA）を除去する。ただし、保持時間と昇降温速度は、成膜体や電気炉の大きさに合わせて、適宜設定する。なお、本発明においては成膜されるMFI膜の膜厚を25μm以下とすることが好ましく、17μm以下とすることが更に好ましく、13μm以下とすることが特に好ましい。このことにより、高い透過性能を有するゼオライト積層複合体を得ることができる。

【0032】 なお、MFI膜の膜厚は、例えば反応時間を制御すること等により調節することが可能である。

また、本発明においては、成膜されるMFI膜の膜厚の下限值について限定されることはないが、分離膜としての機能発揮、及び実質的な製造可能性等の観点からは0.1μm以上とすればよい。

【0033】 本発明においては、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が40～100であるMFI膜を成膜することが好ましく、このことにより、分離膜としてより優れた機能を有するゼオライト積層複合体とすることができる。なお、MFI膜の分離膜としての特性を生かすことを想定する場合、分離膜としてより優れた機能を発揮するという観点からは、MFI膜のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を45～90とすることが更に好ましく、50～80とすることが特に好ましい。

【0034】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0035】

（実施例1、2、比較例1～6）

#### 1. 多孔質基体Aの製造方法

16.27gの10%TPAOH水溶液（和光純薬工業（株）製）に、0.656gのNaAlO<sub>2</sub>（和光純薬工業（株）製）、40.05gの約30wt%シリカゾル（スノーテックスS、日産化学（株）製）を加えた。卓上シェーカーで室温、1時間攪拌した後、ホットスターラーにて約80℃に加熱しながら攪拌

混練を行い、水を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。

【0036】 得られた乾燥ゲルを粉碎し、粉末にした後、全圧 2 t で金型一軸プレスを行うことにより、直径 19 mm、厚さ 2 mm の円盤状の成形体を得た。得られた成形体を、成形体重量の蒸留水を入れたフッ素樹脂内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないように、フッ素樹脂板の上にセットし、180℃のオーブン中で、12時間自己水蒸気圧下で反応させることにより、多孔質基体（多孔質基体 A）を得た。

【0037】 得られた多孔質基体 A の結晶相を X 線回折で調べたところ、完全結晶の MF I 型のゼオライトであることが判明した。なお、ゼオライトの結晶相は、X 線回折において、 $20 \sim 30^\circ$  ( $\text{Cu K}\alpha$ ) の領域にかけてブロードなハローのみで明確なピークを確認できない場合を非晶質、わずかでもゼオライトのピークが認められた場合を結晶化途上、また、ゼオライトを示すすべての鋭いピークが明瞭に認められ、ハローがない場合を完全結晶とした。なお、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  は 50 であった。

#### 【0038】

##### 2. 多孔質基体 B の製造方法

16. 27 g の 10% TPAOH 水溶液（和光純薬工業（株）製）に、40.05 g の約 30 wt% シリカゾル（スノーテックス S、日産化学（株）製）を加えた。卓上シェーカーで室温、1 時間攪拌した後、ホットスターラーにて約 80℃ に加熱しながら攪拌混練を行い、水を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。以降、上記の多孔質基体 A の場合と同様の方法により、多孔質基体（多孔質基体 B）を得た。

【0039】 得られた多孔質基体 B の結晶相を X 線回折で調べたところ、完全結晶の MF I 型のゼオライトであることが判明した。なお、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  は 500 以上であった。

#### 【0040】

##### 3. MF I 膜の成膜

10% TPAOH 水溶液（和光純薬工業（株）製）、蒸留水、テトラプロピルアンモニウムブロミド（和光純薬工業（株）製）、硫酸アルミニウム（14~1

8 水和物) (和光純薬工業 (株) 製)、3 0 w t % シリカゾル (スノーテックス S、日産化学 (株) 製)、及び、4 N 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬工業 (株) 製) の各原料を表 1 に示す組成となるように混合し、室温で 6 0 分間卓上シェーカーで攪拌して成膜用ゾルを調製した。次いで、フッ素樹脂内筒付ステンレス製 1 0 0 m l 耐圧容器中に調製した成膜用ゾルを入れ、この中に前述の多孔質基体 A 又は多孔質基体 B を浸漬し、オーブン中、1 8 0 °C、8 時間反応させることにより多孔質基体上に M F I 膜を成膜し、この成膜体を電気炉に入れ、5 5 0 °C まで昇温した後、4 時間保持して T P A を除去することにより、ゼオライト積層複合体を作製した (実施例 1、2、比較例 1 ~ 6)。

なお、成膜用ゾルの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び多孔質基体の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を表 2 に示す。

【0 0 4 1】

【表 1】

	10%テトラプロピルア ンモニウムヒドロキシド 溶液 (g)	蒸留水 (g)	テトラプロピルアン モニウムプロミド (g)	硫酸アルミニ ウム (g)	30wt% シリカゾル (g)	4N水酸化ナトリ ウム水溶液 (g)	多孔質 基体
実施例 1	15.26	49.85	0	0.21	6	1	A
実施例 2	15.26	49.85	0	0.21	6	2	A
比較例 1	15.26	49.85	1.995	0	6	0	B
比較例 2	15.26	49.85	0	0.21	6	1	B
比較例 3	15.26	49.85	0	0.21	6	3	B
比較例 4	10.17	49.85	1.995	0.21	6	1.6	B
比較例 5	15.26	49.85	1.995	0	6	0	A
比較例 6	15.26	49.85	0	0.21	6	3	A

【0042】

【表2】

	成膜用ゾル		多孔質基体の $\text{SiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)
	$\text{SiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	$\text{Na}_2\text{O}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	
実施例 1	40～150	<15	50
実施例 2	40～150	<15	50
比較例 1	>150	—	>500
比較例 2	40～150	<15	>500
比較例 3	40～150	>15	>500
比較例 4	40～150	<15	>500
比較例 5	>150	—	50
比較例 6	40～150	>15	50

【0043】

(MF I 膜 (分離膜) 評価)

## 1. MF I 膜の膜厚測定及び表面観察

MF I 膜の断面及び表面を SEM で観察することにより、MF I 膜の膜厚を測定するとともに、MF I 膜の表面におけるクラック発生の有無を確認した。SEM 観察によりクラックを確認できた場合を「あり」、確認できなかった場合を「なし」と評価した。

得られたゼオライト積層複合体の多孔質基体上に成膜された MF I 膜の膜厚は 15～25  $\mu\text{m}$  であった。MF I 膜の表面におけるクラック発生の有無の観察結果を表 3 に示す。

【0044】

2.  $\text{SiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  の測定

MF I 膜の  $\text{SiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  比を EDS により測定した。なお、EDS による  $\text{SiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  比の測定は、MF I 膜の断面全体をスキャンすることにより実施した。結果を表 3 に示す。

【0045】

## 3. 透過分離試験



ブタン異性体の透過分離試験をW i c k e - K a l l e n b a c h法にて実施した。図 1 は、ブタン異性体の透過分離試験の一実施態様を示す模式図であり、透過分離試験装置 1 0 の内部に、ゼオライト積層複合体 1 1 が設置された分離体支持部 1 2 が配された状態を示している。なお、透過分離試験装置 1 0 は電気炉 1 3 により加熱可能である。

約 5 体積%のイソブタンと約 5 体積%のノルマルブタンとの混合ガスを、N<sub>2</sub>ガスをキャリアーガスとして、2 0 0 ℃の加熱条件下、ゼオライト積層複合体 1 1 の片側に供給するとともに、反対側に透過してきたガスをN<sub>2</sub>ガスによりスweepし、ガスクロマトグラフィーで分析した。ブタン異性体の分離係数を表 3 に示す。なお、ブタン異性体の分離係数とは、供給側におけるノルマルブタンとイソブタンのモル濃度をX<sub>n</sub>、X<sub>iso</sub>、透過側におけるノルマルブタンとイソブタンのモル濃度をY<sub>n</sub>、Y<sub>iso</sub>とすると、下記式 ( 1 ) により求められる値である。

【 0 0 4 6 】

【数 1】

$$\text{ブタン異性体の分離係数} = \frac{Y_n / Y_{iso}}{X_n / X_{iso}} \quad \dots (1)$$

【 0 0 4 7 】

【表 3】

	MF I 膜の表面における クラック発生	MF I 膜の S i O <sub>2</sub> / A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル比)	ブタン異性体の 分離係数
実施例 1	なし	52	84. 3
実施例 2	なし	79	62. 0
比較例 1	なし	225	16. 0
比較例 2	なし	130	16. 3
比較例 3	あり	26	19. 8
比較例 4	なし	107	14. 2
比較例 5	なし	201	11. 7
比較例 6	あり	29	14. 2

【0048】 また、MFI膜の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ に対してブタン異性体の分離係数をプロットしたグラフを図3に示す。

【0049】

(考察)

優れた分離特性を発現するゼオライト積層複合体を作製するには、①. 多孔質基体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を20～400とするとともに、②. 成膜用ゾルの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を40～150とし、かつ、③.  $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ を15以下とすることが必要である。以下、得られた結果をもとに、実施例及び比較例毎に説明する。

【0050】 実施例1は、多孔質基体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が50、成膜用ゾルの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が95、 $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が6.3であり、優れた分離特性を発現するゼオライト積層複合体を作製するための前記①～③の全ての要件を満たしている。実施例2は、多孔質基体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が50、成膜用ゾルの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が95、 $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が12.6であり、優れた分離特性を発現するゼオライト積層複合体を作製するための前記①～③の全ての要件を満たしている。

【0051】 一方、比較例1～4では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 400$ である多孔質基体Bを使用しており、前記①の要件を満たしておらず、更に、比較例1については、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 150$ である成膜用ゾルを用いており、前記②の要件を満たしていない。また、比較例3については $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が18.9である成膜用ゾルを用いており、前記③の要件を満たしていない。

【0052】 比較例5、6については、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が50である多孔質基体Aを使用しており、前記①の要件を満たしている。しかしながら、比較例5については、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 150$ である成膜用ゾルを用いており、前記②の要件を満たしておらず、比較例6については、 $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が18.9である成膜用ゾルを用いており、前記③の要件を満たしていない。

【0053】 表3及び図1に示す結果から明らかな通り、実施例1及び2は比較例1～6に比して、ノルマルブタンとイソブタンの分離係数が極めて高いことが判明した。即ち、実施例1及び2のゼオライト積層複合体が、比較例1～6の

ゼオライト積層複合体に比して、優れた分離特性を有しているとともに、MF I 膜の表面においてクラック等の不具合が発生し難いものであることが明らかになった。

【0 0 5 4】 なお、実施例 1、2 のゼオライト積層複合体は、プロパンとプロピレンの分離においても、比較例 1 ～ 6 のゼオライト積層複合体に比べて、1. 5 倍程度の高い分離係数を示した。

【0 0 5 5】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のゼオライト積層複合体はMF I 膜及び多孔質基体の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が所定の範囲内であるとともに、このような多孔質基体上にMF I 膜が所定の膜厚で成膜されているために、高い分離特性と透過性能を有し、ブタン異性体、或いはプロパンとプロピレンの分離等に好適に用いることができる。

また、本発明のゼオライト積層複合体の製造方法によれば、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が所定の範囲内である成膜用ゾルに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が所定の範囲内である多孔質基体を浸漬して作製するために、成膜されるMF I 膜の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  を容易に所定の範囲内とすることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ブタン異性体の透過分離試験の一実施態様を示す模式図である。

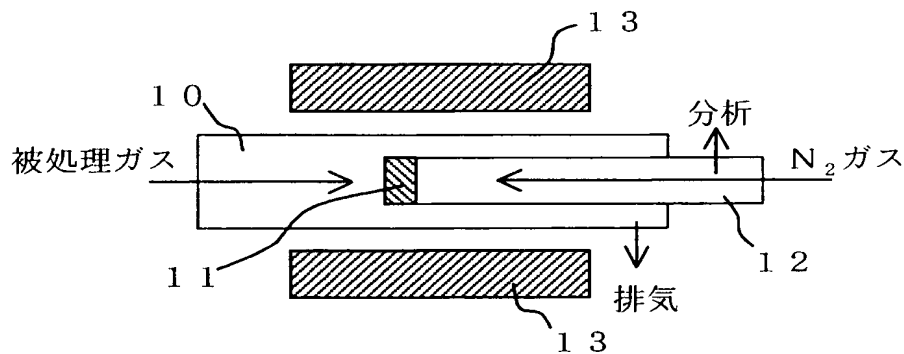
【図 2】 MF I 膜の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  に対してブタン異性体の分離係数をプロットしたグラフである。

【符号の説明】

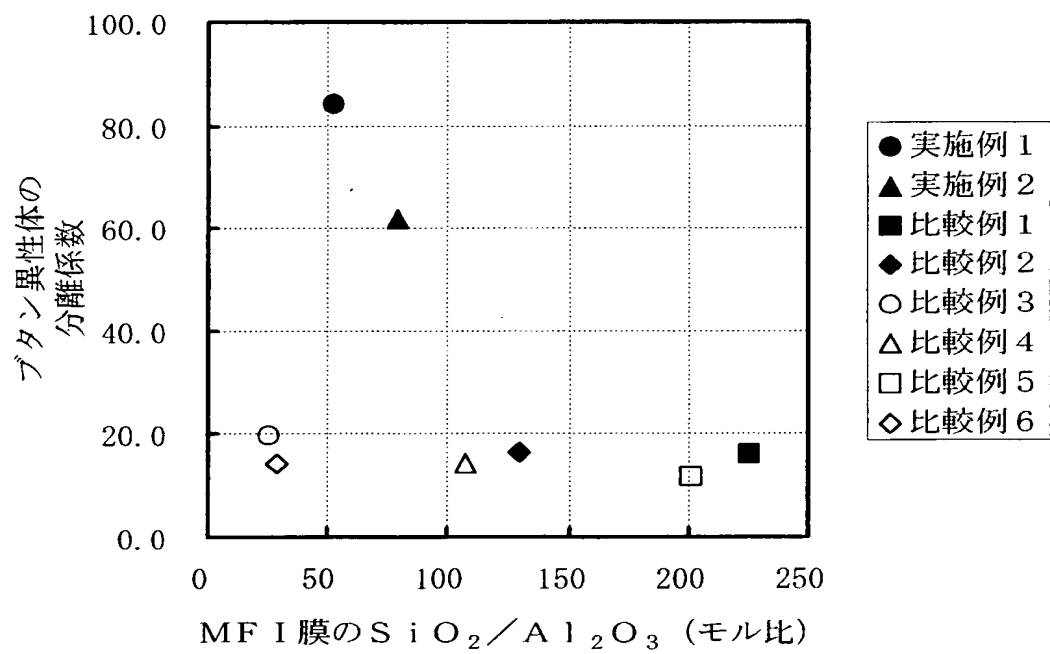
1 0 … 透過分離試験装置、1 1 … ゼオライト積層複合体、1 2 … 分離体支持部、  
1 3 … 電気炉。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い分離特性と透過性能を有するゼオライト積層複合体を提供する。

【解決手段】 MFI型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が40～100であるMFI膜と、MFI型のゼオライトにより構成され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が20～400である多孔質基体とからなり、多孔質基体上にMFI膜が成膜されているゼオライト積層複合体である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 2 8 1 6 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社